

⑫ 公開特許公報(A) 平1-319512

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)12月25日
 C 08 F 214/22 MKM 7602-4 J
 214/26 MKQ 7602-4 J
 214/28 MKR 7602-4 J
 // C 08 J 3/24 Z-8115-4F
 C 08 L 27:12 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁)

⑭発明の名称 パーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマー

⑮特 願 昭63-152135

⑯出 願 昭63(1988)6月22日

⑰発 明 者 林 憲 一 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 ⑱発 明 者 松 岡 義 人 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 ⑲発 明 者 森 田 直 喜 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑳出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉑代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 パーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマー

2. 特許請求の範囲

1 ビニリデンフルオリド単位、ヘキサフルオロプロピレン単位及びテトラフルオロエチレン単位から成る含フッ素エラストマーにおいて、

(イ) フッ素含量が66.5～68.5重量%であり、かつヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が20～35重量%であること、

(ロ) 極限粘度数が40～100 ml/g であること、

(ハ) 重量平均分子量 \bar{M}_w と数平均分子量 \bar{M}_n との比 \bar{M}_w/\bar{M}_n が1.5～3.0であること、及び

(ニ) 数平均分子量 \bar{M}_n と極限粘度数 $[\eta]$ (ml/g)との比 $\bar{M}_n/[\eta]$ が600～1200であること

を特徴とするパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーに関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、良好な耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有する上に、ロール混練時の加工性、成形時の流動性、金型よりの離型性及び耐寒性が優れたパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーに関するものである。

従来の技術

従来含フッ素エラストマーは、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れていることから特に苛酷な条件下で使用されるO-リング、オイルシール、パッキン、ガスケットなどのシール材やダイヤフラムなどに使用されている。

また含フッ素エラストマーは、種々の加硫方法、例えば、ポリアミン加硫、ポリオール加硫、パーオキシド加硫などが知られており、用途に応じて最適な加硫法が選定され採用されている。なかでも有機過酸化物を使用するパーオキシド加硫法によると、耐スチーム性、耐酸・耐アルカリ性、耐アミン性などに優れたものが得られることが知ら

れている。この場合の含フッ素エラストマーとしてはヨウ素又は、臭素を架橋点として結合させているものが用いられ、これまで一般式 $R_1 \cdot I$ 、(ただし、 R_1 はフルオロ炭化水素基又はクロロフルオロ炭化水素基である) で表わされるヨウ素化合物を用いる方法(特開昭53-125491号公報)、一般式 $R \cdot I$ 、(ただし、 R は炭素数1~3の炭化水素基である) で表わされるヨウ素化合物を用いる方法(特開昭60-221409号公報)、臭素又はヨウ素を結合する芳香族化合物を用いる方法(特開昭62-232407号公報)、ヨウ素又は臭素含有過酸化物を用いる方法(特開昭63-23907号公報)、臭素を含む含フッ素オレフィンと共重合させて得られる臭素を含有するパーオキシド加硫可能な含フッ素重合体(特公昭53-4115号公報)、一般式 $R \cdot Br$ 、(ただし、 R は飽和脂肪族炭化水素基である) で表わされる臭素化合物を用いる方法(特開昭59-20310号公報)などが提案されている。

このように、パーオキシド加硫用含フッ素エラストマーには、臭素含有タイプとヨウ素含有タイプ

があり、これらはいずれも実用化されているが、含フッ素エラストマーが本来有する良好な耐溶剤性、耐油性、耐薬品性を保持するとともに、ロール混練時の加工性や流動性、離型性、耐寒性も優れたものは、まだ見出されていないのが現状である。

すなわち、耐溶剤性の1例として耐メタノール性があるが、この耐メタノール性は含フッ素エラストマーのフッ素含量に大きく左右され、フッ素含量が高いほど耐メタノール性は良好となるが、このように高フッ素含量タイプにすると、ロール混練時の加工性及び耐寒性が低下する傾向がある。一方、低フッ素含量タイプのものは、耐寒性は極めて良いが、耐溶剤性や耐薬品性などが著しく劣る傾向にある。例えばビニリデンフルオリド単位とヘキサフルオロプロピレン単位とから成る二元系低フッ素含量タイプのものは、耐寒性は良好であるものの、耐メタノール性と耐硫酸性が著しく劣るという欠点がある。

また、ロール加工性については、一般的に分子

-3-

量分布がブロード化すると向上する傾向にあることが知られているが、ヨウ素含有タイプのものは分子量分布がシャープになる傾向があるため、ロール加工性はあまり改善されていない。一方、臭素含有タイプのものは、分子量分布がブロード化する傾向にあるが、架橋点としての臭素のラジカル活性がヨウ素含有タイプのものに比べて低いため、加硫性が低く、また、プレス加硫後の金型離型性に劣るという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような事情のもとで、含フッ素エラストマーが本来有する良好な耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を十分に保持するとともに、ロール混練時の加工性、成形時の流動性及び金型からの離型性が良く、さらに耐寒性にも優れた、高性能のパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーを提供することを目的としてなされたものである。課題を解決するための手段

本発明者らは、このような全体的にバランスのとれた優れた物性を有する高性能のパーオキシド

-4-

加硫可能な含フッ素エラストマーを開発するために鋭意研究を重ねた結果、極限粘度数、分子量分布を表わす重量平均分子量 \bar{M}_w と数平均分子量 \bar{M}_n との比 \bar{M}_w/\bar{M}_n 、数平均分子量 \bar{M}_n と極限粘度数 $[\eta]$ (ml/g)との比 $\bar{M}_n/[\eta]$ がそれぞれ所定の範囲にある特定組成の含フッ素エラストマーが前記目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ビニリデンフルオリド(以下、VDFと略記する)単位、ヘキサフルオロプロピレン(以下、HFPと略記する)単位及びテトラフルオロエチレン(以下、TFEと略記する)単位から成る含フッ素エラストマーにおいて、

- (イ) フッ素含量が66.5~68.5重量%であり、かつヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が20~35重量%であること、
- (ロ) 極限粘度数が40~100 ml/g であること、
- (ハ) 重量平均分子量 \bar{M}_w と数平均分子量 \bar{M}_n との比 \bar{M}_w/\bar{M}_n が1.5~3.0であること、及び
- (ニ) 数平均分子量 \bar{M}_n と極限粘度数 $[\eta]$ (ml/g)

-5-

-6-

との比 $\bar{M}_w/[\eta]$ が600~1200であること

を特徴とするパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーを提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の含フッ素エラストマーは、VdF単位とHFP単位とTFE単位とから成る共重合体であって、フッ素含量が66.5~68.5重量%、好ましくは66.5~67.5重量%の範囲にあり、かつHFP単位の含有量が20~35重量%、好ましくは22~28重量%の範囲にあることが必要である。該フッ素含量が66.5重量%未満ではメタノールなどの溶剤に対する耐溶剤性や濃硫酸などの薬品に対する耐薬品性に著しく劣るし、68.5重量%を超えると耐寒性が低下する傾向が生じる。一方、HFP単位の含有量が20重量%未満ではエラストマーとしての性質が十分に発揮されないおそれがあるし、35重量%を超えるとロール混練時の加工性などが低下する傾向がある。

本発明のパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーとしては、ヨウ素含有タイプ、臭素含有

タイプのいずれのものでもよいが、加硫反応性の点から、ヨウ素含有タイプのものが好ましい。これは、炭素-ヨウ素結合が炭素-臭素結合に比べて、ラジカルによる引き抜き反応性に富むので、ヨウ素含有タイプのものの方が有機過酸化物によるパーオキシド加硫を起こしやすいためである。

このようなヨウ素含有タイプの含フッ素エラストマーは、公知の方法、例えば一般式



(式中のRは炭素数1~3の炭化水素基、xは1又は2である)

で表わされるヨウ素化合物の存在下に、含フッ素オレフィンと共重合させる方法(特開昭60-22409号公報)などによって製造することができる。このヨウ素含有タイプの含フッ素エラストマーは、ポリマーに結合しているヨウ素の含有量が0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%の範囲にあるものが有利である。

本発明の含フッ素エラストマーにおいては、極限粘度数 $[\eta]$ が40~100ml/gの範囲にあることが

-7-

必要である。この極限粘度数は分子量を示す指標であり、その値が40ml/g未満では低分子量ポリマーが多く、ロール加工時において、ロールへの粘着が起こりやすくなる。一方、100ml/gを超えると流動性が低下して加工性が悪くなる傾向が生じる。特に、ヨウ素を末端に結合する含フッ素エラストマーの場合、分子量が大きくなるのに伴い、必然的にポリマー中のヨウ素含量が減少するので、加硫度が低下し、プレス加硫時の金型離型性が悪くなる。好ましい極限粘度数 $[\eta]$ は、50~80ml/gの範囲で選ばれる。

本発明の含フッ素エラストマーにおける分子量分布については、重量平均分子量 \bar{M}_w と数平均分子量 \bar{M}_n との比 \bar{M}_w/\bar{M}_n が1.5~3.0、好ましくは1.8~2.8の範囲にあり、かつ数平均分子量 \bar{M}_n と極限粘度数 $[\eta]$ (ml/g)との比 $\bar{M}_n/[\eta]$ が600~1200、好ましくは700~1100の範囲にあることが必要である。本発明の含フッ素エラストマーは、このような分子量分布を有することにより、耐寒性が向上する。

一般に、VdF単位を含む含フッ素エラストマ

-8-

ーの耐寒性は、フッ素含量と逆の相関があって、フッ素含量が多くなるほど耐寒性が悪くなり、同一のフッ素含量であれば、ほぼ同一の耐寒性を示すことが知られている。しかしながら、本発明の含フッ素エラストマーは、分子量分布が前記のような特殊な関係にあることにより、耐寒性の評価手法として用いられているゲーマン振り試験及びTR試験において、耐寒性はフッ素含量が同一の市販品ポリマーに比べて、かなり改善されている。

前記 $\bar{M}_w/[\eta]$ の値は、極限粘度数 $[\eta]$ が同一である場合の低分子量ポリマー成分の含有割合やポリマー鎖からの分枝の割合などを表わすと考えられており、低分子量ポリマー成分の含有割合や分枝度が特定の範囲にある場合、ポリマー鎖の分子運動が低温で保持されやすく、その結果耐寒性が改善されるものと思われる。

本発明の含フッ素エラストマーは、このような分子量分布を有することにより、フッ素含量が同一の従来の含フッ素エラストマーに比べて、耐寒性が約5℃改善されている。したがって、フッ素

含量が約 67 重量%の V d F 単位と H F P 単位と T F E 単位とから成る本発明の三元系共重合体は、フッ素含量が約 65 重量%の V d F 単位と H F P 単位とから成る二元系共重合体と同等の耐寒性を確保することができる。一方、耐溶剤性、例えば耐メタノール性はフッ素含量によって一義的に決まり、フッ素含量が多いほど良好となる。すなわち、本発明の含フッ素エラストマーは、三元系含フッ素エラストマーの良好な耐溶剤性を保持するとともに、二元系含フッ素エラストマーに匹敵する耐寒性を有しており、このことは極めて重要な意義を有する。

次に本発明の含フッ素エラストマーの好適な製造方法を説明する。通常、含フッ素エラストマーは、一般的には乳化重合法によって製造され極めて特殊なケースとして懸濁重合法や溶液重合法によって製造されることがある。本発明の含フッ素エラストマーもいずれの方法で製造してもよいが、本発明の構成要素である極限粘度数、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 、 $\bar{M}_w/[\eta]$ の分子量、分子量分布の特殊な関係を満足

-11-

るための好ましい懸濁重合法の 1 例について説明すると、まず所定の混合モノマー（仕込みモノマー）を溶存した不活性有機溶媒を懸濁安定剤を含む水媒体中に分散させたのち、これに有機過酸化物を触媒として添加し機械的にかきまぜながら温度を好ましくは 50～100℃の範囲を保ち、かつ圧力が通常 5～20 kg/cm²・G で一定になるように新たな組成の混合モノマー（追添モノマー）を添加して重合を進める。この際、生成する含フッ素エラストマーの量がほぼ追添モノマー量に等しく、かつ含フッ素エラストマーの組成が、ほぼ追添モノマー組成と同じになるように仕込み組成を決定する。

仕込みモノマー組成及び追添モノマーの組成はガスクロマトグラフ (G.C.) により、含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は、該エラストマーをアセトンに溶解後 ¹⁹F NMR によって測定することができる。

この懸濁重合法において用いられる不活性有機溶媒としては、連鎖移動を生じやすい炭素-水素

するためには懸濁重合法によって製造することが好ましい。

本発明の含フッ素エラストマーは、ポリマー中にヨウ素を結合しているものが好ましく、このような含フッ素エラストマーは、例えば前記したように、一般式



（式中の R は炭素数 1～3 の炭化水素基、x は 1 又は 2 である）

で表わされるヨウ素化合物の存在下に、含フッ素オレフィンを懸濁重合法により共重合させることにより製造することができる。この懸濁重合法においては、反応温度を 50℃以上の高温とし、重合触媒及び前記ヨウ素化合物の存在下に、含フッ素オレフィンを比較的重合時間を長くして重合させることが望ましい。この際、ヨウ素化合物の仕込みモル数に対して、少ないモル数の重合触媒を仕込んで重合させると効率よくヨウ素をポリマー中に結合させることができる。

次に、本発明の含フッ素エラストマーを製造す

-12-

結合をもたない有機溶媒から選択することが好ましく、例えばパーフルオロジメチルシクロブタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンなどを用いることができるが、特に 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンが性能的にも経済的にも好適である。

また懸濁安定剤としては、従来慣用されている公知のもの、例えばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどを用いることができるが、特にメチルセルロースが好適である。重合開始剤については、重合温度で重合開始能を有する有機過酸化物であればよく、特に制限はないが、例えばパーオキシジカーボネート系触媒やジアシルパーオキシド系触媒が好ましい。該パーオキシジカーボネート系触媒の具体例としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキ

-13-

-14-

シジカーボネートなどが挙げられるが、これらの中でジイソプロピルパーオキシジカーボネート及びジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートが好適である。ジアシルパーオキシド系触媒の具体例としては、ジパーフルオロプロパノイルパーオキシド、イソブチルパーオキシドなどが挙げられる。

添加するヨウ素化合物としては、例えばモノヨードメタン、ジヨードメタン、1-ヨードエタン、1,2-ジヨードエタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、1,3-ジヨード-n-プロパンなどが挙げられ、これらの中でジヨードメタンが重合反応性、加硫反応性、入手の容易さなどの点からもっとも好ましく用いられる。これらのヨウ素化合物の添加量は、重合触媒添加量との関係で決定し、ヨウ素をポリマー中に有効に結合させるために重合触媒モル数に対し過剰量のヨウ素化合物を用いることが好ましい。

含フッ素エラストマーの分子量を調整するため、メタノール、エタノール、イソペンタン、マ

ロン酸ジエチル、四塩化炭素などの連鎖移動剤を併用することができるが必ずしも必要でない。

本発明の含フッ素エラストマーは、ポリアミン化合物、ポリオール化合物などでも加硫可能であるが有機過酸化物を用いるパーオキシド加硫した場合、本発明の含フッ素エラストマーの改善された性能が著しく発揮される。

次に、パーオキシド加硫法について説明すると、まず、含フッ素エラストマーに多官能性不飽和化合物、有機過酸化物及び必要に応じて用いられる充てん剤や架橋助剤として作用する金属酸化物又は金属水酸化物などを配合混練りしたのち、加熱して加硫処理を行う。該多官能性不飽和化合物としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジンなどが有用であり、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましく用いられる。これらの多官能性不飽和化合物の使用量は、エラストマー100重量部当り、通常0.1~10重量部、好ましくは1~6重量部の範囲で選ばれる。

-15-

有機過酸化物としては、熱によって容易にパーオキシラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのジアルキルパーオキシドが好適である。

架橋助剤としての金属酸化物や水酸化物としては、例えばカルシウム、マグネシウム、鉛、亜鉛などの酸化物や水酸化物が有効である。これらの架橋助剤は、目的によって特に用いなくてもよい。充てん剤としては、例えばカーボンブラック、シリカ、クレイ、タルクなどが必要に応じて適宜用いられる。

前記の含フッ素エラストマー、多官能性不飽和化合物、有機過酸化物及び必要に応じて用いられる充てん剤や架橋助剤などの混合物は、ロールやバンバリーミキサーなどで混練り後、金型に入れ加圧して一次加硫し次いで二次加硫する。一般に一次加硫の条件は、温度100~200℃、加硫時間5分~30分、圧力20~300kg/cm²・Gの範囲から選

-16-

ばれ、二次加硫の条件は、温度100~200℃、加硫時間0~20時間の範囲から選ばれる。

発明の効果

本発明の含フッ素エラストマーは、良好な耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有し、かつロール混練時の加工性に優れる上に、優れた耐摩耗性を併せもつので、厳しい条件下に使用されるガスケット、O-リング、オイルシールなどのシール材やダイヤフラム、ホース、保護コーティングなどに好適に用いられる。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

なお、含フッ素エラストマーの物性及び分子量分布、加硫ゴムの物性は、次の方法に従って求めた。

含フッ素エラストマーの物性及び分子量分布

(1) 極限粘度数[η]

0.1g/100mL濃度のメチルエチルケトン溶液を、

毛細管粘度計を用いて、35℃で測定した。

(2) 分子量 \bar{M}_w 、 \bar{M}_n 及び分子量分布 \bar{M}_w/\bar{M}_n は、次の条件で測定し、求めた。

分子量分布測定条件

液体クロマトグラフ：

LC-3A型(島津製作所(株)製)

カラム：KF-80M(2本)+KF-800P(プレカ

ラム)(昭和電工(株)製)

検出器：ERC-7510S(エルマ光学(株)製)

インテグレーター：

7000A(システムインスツルメンツ

社製)

展開溶媒：テトラヒドロフラン

濃度：0.1重量%

温度：35℃

分子量検量線用標準ポリマー：

単分散ポリスチレン各種(東洋曹達

(株)製)($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.2$ (max))

加工性、加硫ゴムの物性

(1) 引張特性

-19-

シート出し状態を総合的にみて判定した。

○：優れる、△：普通、×：劣る

(ii) 流動性

毛管流動性試験機キャピログラフ[東洋精機(株)製]による測定結果より判定した。

○：優れる、△：普通、×：劣る

(iii) 離型性

標準条件で一次プレス加硫し、厚さ2mmのシートを作成した際の金型よりの離型性で判定した。

○：優れる、△：普通、×：劣る

(3) 耐寒性

(i) ゲーマン振り試験

ASTM D 1053-65に記載するゲーマン振り試験法により測定した。

(ii) TR試験

ASTM D 1329-72に従って測定され TR_{10} は、試験片がその伸張長さの10%収縮する温度である。

(4) 耐液性

以下に示すパーオキシド加硫標準条件で、厚さ2mmの加硫シートを作成し、これから3号ダンベル型試験片を打抜き、JIS-K6301に準じて引張試験機[東洋精機(株)製]を用い、引張速度50cm/分で測定した。

パーオキシド加硫標準条件

含フッ素エラストマー：100重量部

メディウムサーマルカーボン：30重量部

トリアリルイソシアヌレート：4重量部

パーヘキサ 2,5B-40：3.75重量部

(日本油脂(株)製)

混練方法：ロール

一次熟プレス加硫：160℃×10分間

二次オープン加硫：180℃×4時間

(2) 加工性

加工性の評価は、前記パーオキシド加硫標準条件の配合で、ロール混練加工、成形する際の作業性により求めた。

(i) ロール加工性

ロールへの粘着性、泣きわかれ、粉入れ時間、

-20-

JIS K 6301に従って各種液体中に浸せき後体積膨潤率を測定した。

SFエンジン油；トヨタモーターオイルキャップスルクリーンターボSF

実施例1

電磁誘導式かきまぜ機を備えた内容積約15Lのオートクレーブを窒素ガスで十分に掃気し、減圧-窒素充てんを3回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態で脱酸素した純水4,760g、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(以下フロン113という)2,190g及び懸濁安定剤としてのメチルセルローズ(粘度50cp)4.8g、ジヨードメタン15.8gを仕込み、600rpmでかきまぜながら温度50℃に保った。次いでVdF 24.4重量%、HF 69.6重量%、TFE 6.0重量%から成る混合モノマーを、仕込みガスとして、15kg/cm²・Gとなるまで仕込んだ。次に触媒として、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート20.5重量%を含有したフロン113溶液を21.4kg仕込み重合を開始させた。重合により圧力が14.5kg/cm²・Gまで低下したら、V

d F 52.3重量%、H F P 25.6重量%、T F E 22.1重量%から成る混合モノマーを追添ガスとして追添し、再び圧力を $15 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ に戻した。このような操作を繰り返し、8.3時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを掃気し得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、十分水洗したのち、 100°C で真空乾燥して約 3.3 kg のエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーを ^{19}F NMRにより分析したところ、V d F 単位 53.2重量%、H F P 単位 26.7重量%、T F E 単位 20.1重量%であり、フッ素含量は、67.1重量%であった。

また $[\eta]$ は、 55 ml/g 、 \bar{M}_n は 4.6×10^4 、 \bar{M}_w/\bar{M}_n は2.2、 $\bar{M}_w/[\eta]$ は、836であった。

該含フッ素エラストマーを標準条件によりパーオキシド加硫したところ、加工性に優れ、かつ優れた特性を示す加硫物が得られた。加硫ゴムの特性を第2表に示す。

実施例2～5、比較例1～2

第1表に示す重合条件で重合を行った以外は、

実施例1と同様に実施した。得られたエラストマーのポリマー特性、加工性、加硫ゴム物性を第2表に示す。

比較例3～5

市販のパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーの加工性、加硫ゴム物性を第2表に示す。

これらの実施例及び比較例の結果から、フッ素含有量と耐寒性との関係を求めた。第1図はフッ素含有量とゲーマン張り試験における耐寒温度との関係を示すグラフ、第2図はフッ素含有量とT R試験における耐寒温度との関係を示すグラフである。

第 1 表

		重 合 条 件									結 果
		仕込み モノマ ー組成 V d F H F P T F E (重量%)	追添モ ノマー 組成 V d F H F P T F E (重量%)	重 合 圧 力 ($\text{kg/cm}^2\text{G}$)	仕込み 純水量 (g)	仕込み フロン 113 (g)	メチル セルロ ース (g)	仕込み ジヨー ドメタ ン量 (g)	触媒量 *1) (g)	重 合 時 間 (Hr)	エラス トマー 重量 (kg)
実 施 例	2	24.4	52.4	15.0							
		69.6	25.7	5	4,760	2,140	4.8	15.4	20.9	10.0	4.3
		6.0	21.9	14.5							
	3	24.5	52.8	15.0							
		69.7	25.5	5	4,380	1,700	4.4	14.1	16.6	13.0	4.3
		5.8	21.7	14.5							
	4	24.5	52.8	15.0							
		69.5	25.3	5	4,760	2,140	4.8	25.0	20.9	13.0	2.7
		6.0	21.9	14.5							
	5	26.0	55.8	15.0							
		67.8	22.0	5	4,380	1,700	4.4	14.1	16.6	15.0	5.4
		6.2	22.2	14.5							
比 較 例	1	24.0	52.1	15.0							
		69.5	24.9	5	4,380	1,360	4.4	11.3	13.3	17.0	5.0
		6.5	23.0	14.5							
	2	24.0	52.8	15.0							
		70.2	25.4	5	4,760	2,140	4.8	16.7	10.4	9.0	1.3
		5.8	21.8	14.5							

[注] *1) ジイソプロピルパーオキシジカーボネート20.5重量%を含有するフロン113溶液の重量

第 2 表

全フッ素 エラスト マー	ポリマー特性					加工性		加硫ゴム物性 (オープン加硫品)										
	組成 VdF HFP TFE (重量%)	フッ素 含量	$[\eta]$	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_n/10^3$	ムーニ ー粘度 ML(1+10) (100%)	流動 性	硬 さ JIS-A	引張 力 (kgf/ cm ²)	引張 強さ (kgf/ cm ²)	伸 び (%)	ゲル 率 (%)	耐熱性 (°C)	メ タ ノ ル	ス チ レン	98% 硫酸 125°C 168 Hrs	SF エ油 175°C 125°C 168 Hrs
	(重量%)	(重量%)	(ml/g)	($\times 10^4$)								(%)	(%)	(°C)	Hrs	Hrs	Hrs	Hrs
実施例1 の含フッ 素エラス トマー	53.2 26.7 20.1	67.1	55	4.6	2.2	836	15	△ ○	75	41	212	300	-17.5	-17.0	40.3	-4.0	15.5	3.6
実施例2 の含フッ 素エラス トマー	52.5 27.4 20.1	67.3	69	6.8	2.3	986	42	○	76	33	231	355	-18.0	-16.5	36.4	-3.9	11.9	3.9
実施例3 の含フッ 素エラス トマー	52.9 25.1 22.0	67.2	77	6.9	2.4	896	52	○	74	34	227	355	-18.0	-16.5	38.4	-3.8	14.0	3.8
実施例4 の含フッ 素エラス トマー	52.8 26.6 20.5	67.2	43	3.3	2.2	767	6	△	77	50	218	245	-16.5	-17.0	39.5	-3.7	20.2	3.9
実施例5 の含フッ 素エラス トマー	56.0 23.1 20.9	66.7	95	8.9	2.5	937	80	○	73	34	235	375	-18.0	-16.5	37.7	-3.7	12.3	3.8

加硫ゴム物性 (オープン加硫品)																			
ポリマー特性										加工性		引張特性					耐液体性 (体積収縮率%)		
含フッ素 エラスト マー	組成 VdF HFP TFE (重量%)	フッ素 含量 (重量%)	[η]	M _n	M _w /M _n	M _w /[η]	ムーニ ー粘度 ML ₁₊₁₀ (100℃)	ロ ー ン グ ラ ム 加 工 性	継 型 性	硬 さ JIS-A	100% 引張 力 (kgf/ cm ²)	引張 強さ (kgf/ cm ²)	伸 び (%)	ゲ ル 質 量 分 率 (%)	耐 熱 性 (°C)	メ タ ク ラ ス ト マ ー 168 Hrs	ス チ ン 150℃ 168 Hrs	SF エ ン ジ ン 油 175℃ 168 Hrs	
比較例1	51.8	67.4	110	11.0	2.5	1,000	100	○	×	72	31	228	390	-17.5	-16.0	37.2	-3.7	11.5	3.9
比較例2	51.4	67.5	38	3.2	2.2	842	2	×	○	78	54	205	220	-16.0	-17.0	39.9	-3.6	21.1	3.6
比較例3	64.1	65.4	73	10.7	1.9	1,465	75	△	×	74	26	211	445	-17.0	-18.5	105	-4.0	55.3	4.0
比較例4	39.8	69.4	53	8.1	2.0	1,530	100	×	△	76	45	236	315	-4.0	-6.5	5.7	-4.0	4.7	3.3
比較例5	52.5	67.3	140	7.8	11.0	557	110	○	×	76	74	232	205	-13.5	-13.8	41.5	-4.1	14.2	3.9

[注] *1) 市販品含フッ素エラストマー(1)ダイキン工業(株)製ダイセルC-801 *2) 市販品含フッ素エラストマー(2)ダイキン工業(株)製ダイセルC-901

*3) 市販品含フッ素エラストマー(3)デュポン社製ハイトンVTX-592

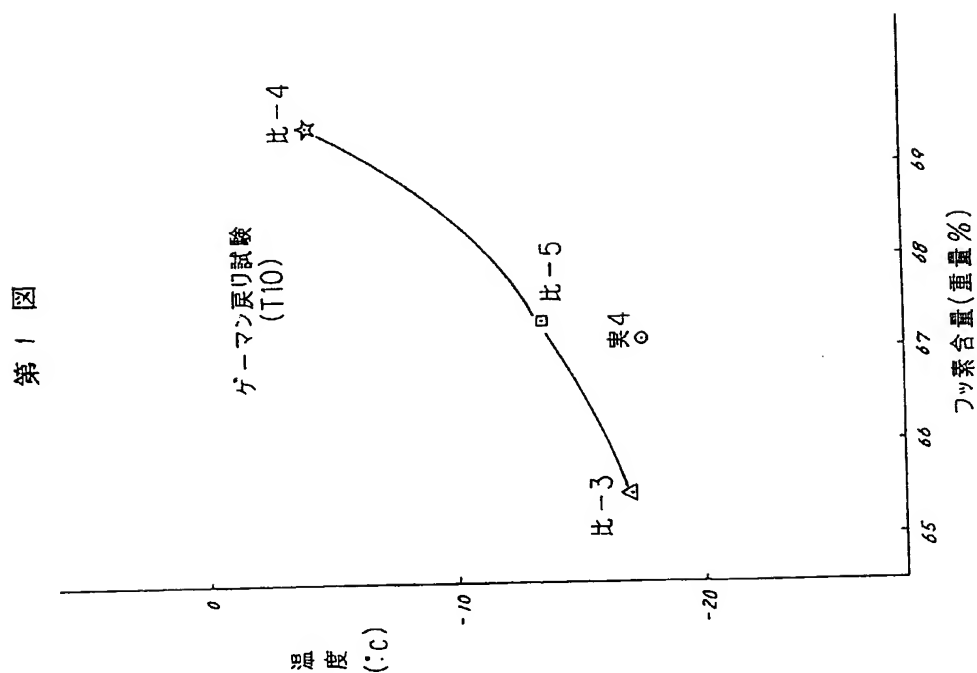
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、含フッ素エラストマーのフッ素含量と耐寒温度との関係を示すグラフであり、第1図はゲーマン振り試験、第2図はTR試験による場合である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

-28-



第 2 図

